

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.7.2004

REC'D 26 AUG 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-199289
[ST. 10/C]: [JP 2003-199289]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

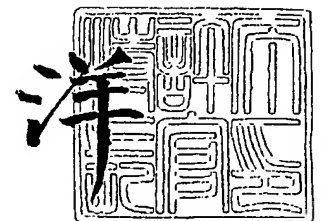
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年 8月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002444

【提出日】 平成15年 7月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内

【氏名】 森永 幸一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内

【氏名】 柳瀬 勇次

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内

【氏名】 深山 兼光

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内

【氏名】 川島 秀雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 殺菌活性成分 (RS) -N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドとHLBが2～12のポリオキシアルキレンロジン酸エステルを配合してなることを特徴とする、茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は殺菌活性成分 (RS) -N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドに特定のHLBのポリオキシアルキレンロジン酸エステルを配合してなる、耐雨性の改良された茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、茎葉散布処理用の農薬製剤としてフロアブルと称される水性懸濁製剤が主流になりつつある。大きな理由として水和剤、粉剤などの製剤は取扱い時に粉立ちによる作業員暴露が起こりやすいが、それと比較して水性懸濁製剤の場合は粉立ちがなく作業員暴露が少ない点が挙げられる。

【0003】

一方、茎葉散布処理においては処理期間中にしばしば殺菌活性成分の効果の持続性が低下することがある。その原因は植物の成長にともなう葉面上での活性成分の希釈、葉面上での光分解、降雨による葉面上からの殺菌活性成分の脱落等が考えられる。非浸透移行性の殺菌剤の場合は、散布された活性化合物は植物体内に浸透移行することなくそのまま葉面上に残存するために、特に降雨による残効性の低下を受けやすい。このため所定の殺菌効果を維持するために過剰な農薬の散布が行われ、施用者に多大の労力および経済的負担を強い、環境汚染を引き起こす原因となっている。

【0004】

該化合物は水に難溶性であり、高い融点を有し、かつ茎葉散布処理により施用される目的で、水性懸濁製剤の検討が行われてきた。しかし、単に界面活性剤を使用し、該化合物を水中で湿式粉碎して製造される一般的な処方の水中懸濁製剤の検討が知られているに過ぎない。本発明に係る化合物について、作物に薬液を散布処理した後、降雨があった場合に作物に散布された殺菌活性成分が流れ落ち、その結果、効果の持続性が短くなる現象があるか否か不明であり又あった場合の対策については検討されていない。

【0005】

農薬の効力が降雨により低下することを防ぐさまざまな手段が近年研究されている。例えば特開昭54-80423公報には α 澱粉を含有することによる耐雨性良好な農薬塗布剤に関する記載があり、特開昭59-172401号公報には粉末状樹脂を配合することによる耐雨性を改良した水和剤、特開平2-40301号公報にはポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等を配合することにより固着性を強め耐雨性を改良した顆粒状水和剤、WO97/46092にはソルビタントリオレートを配合することにより耐雨性を改良した乳剤、乳濁剤、水和剤、懸濁剤、顆粒状水和剤の記載がある。

【0006】

【特許文献1】 特開昭54-80423公報

【特許文献2】 特開昭59-172401号公報

【特許文献3】 特開平2-40301号公報

【特許文献4】 WO97/46092公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は茎葉散布処理において葉面上での殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドの付着性を高めることにより、効果の持続性を改良した水性懸濁製剤を得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

しかしながら上記の文献に記載されたような素材あるいは一般的に市販されている展着剤と呼ばれるアジュバントを用い検討したところ該化合物の雨に対して効果の持続性の低下を抑制する（耐雨性を向上する）ような素材は見出せなかった。

【0009】

本発明者らはこの課題を解決克服すべく検討した結果、驚くべきことにHLBが2～12のポリオキシアルキレンロジン酸エステルは本発明に係る農薬活性成分の耐雨性を向上させ得ることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は、殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドとHLBが2～12のポリオキシアルキレンロジン酸エステルを配合してなることを特徴とする、茎葉散布用殺菌剤水性懸濁剤である。

【0010】**【発明の実施の形態】**

本発明は、殺菌活性成分にHLB2～12のポリオキシアルキレンロジン酸エステルを配合してなることを特徴とする、耐雨性が改良された茎葉散布処理用殺菌剤水性懸濁剤である。

【0011】

本発明に係る殺菌活性成分(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドはブドウのうどんこ病(*Uncinula necator*)、リンゴのうどんこ病(*Podosphaera leucotricha*)、黒星病(*Venturia inaequalis*)、斑点落葉病(*Alternaria mali*)、赤星病(*Gymnosporangium yamadae*)、モニリア病(*Acclerotinia mali*)、ナシの黒斑病(*Alternaria kikuchiana*)、黒星病(*Venturia nashicola*)、赤星病(*Gymnosporangium haraeaeum*)、モモの灰星病(*Sclerotinia cinerea*)、黒星病(*Cladosporium carpophilum*)、ウリ類のうどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*)、トマトの葉かび病(*Cladosporium fulvam*)

、ナスのうどんこ病 (*Erysiphe cichoracoarum*)、キュウリ、トマト、イチゴ、ブドウ等の灰色かび病 (*Botrytis cinerea*)、菌核病 (*Sclerotinia sclerotiorum*) 等の幅広い病害に効果を示す化合物である。

【0012】

本発明の水性懸濁剤に配合する HLB 2～12 のポリオキシアルキレンロジン酸エステルはロジン酸にアルキレンオキサイド付加して製造されるものであり、工業的に容易に入手できるものである。具体的には 2～12 のポリオキシエチレンロジン酸エステル、ポリオキシプロピレンロジン酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンロジン酸エステル (ロジン酸のポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイド付加物) 等があげられる。このうちポリオキシエチレンロジン酸エステルの場合はエチレンオキサイドの付加モル数は 12 のものが HLB 11.9 であり、付加モル数がこれより小さいものを選ばれる。

HLB が 12 より大きいと、表面張力低下 (拡張効果) による降雨前の初期付着量低下や降雨時の流失が生じ、十分な耐雨性効果が得られない。

HLB が小さい方が耐雨性効果は高い傾向があるが、HLB が下がると懸濁液の粘度が増大する傾向が見られる。したがって本発明においてポリオキシエチレンロジン酸エステルの HLB は 12 ないし 2、特に 5 ないし 10 が適当である。ポリオキシエチレンロジン酸エステルの場合この HLB はエチレンオキサイドの付加モル数 3 ないし 8 に相当する。

【0013】

ポリオキシアルキレンロジン酸エステル配合量はそのアルキレン基の種類に関係なく一般に 1 重量部ないし 70 重量部の範囲で耐雨性向上効果が選られる。特にポリオキシエチレンロジン酸エステルの場合 10 重量部ないし 50 重量部の範囲で十分である。配合量がこれより少ないと効果が不安定であり、逆に多いと粘度増加により懸濁液の物性を損なう傾向がある。

【0014】

殺菌剤水性懸濁液およびポリオキシアルキレンロジン酸エステルの分散液を製造する際に界面活性剤を添加しても良く、そのようなものとしてソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エス

テル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アルキルポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、アルキルフェニルポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンビスフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンベンジルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンスチリルフェニルエーテル、高級アルコールのポリオキシアルキレン付加物およびポリオキシエチレンエーテルおよびエステル方型シリコンおよびフッ素系界面活性剤などの非イオン性界面活性剤、アルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンベンジルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーサルフェート、パラフィンスルホネート、アルカンスルホネート、AOS、ジアルキルスルホサクシネート、アルキルベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、ジアルキルナフタレンスルホネート、ナフタレンスルホネートのホルマリン縮合物、アルキルジフェニルエーテルジスルホネート、リグニンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸ハーフエステル、脂肪酸塩、N-メチル-脂肪酸サルコシネート、樹脂酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンジアルキルフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンベンジル化フェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンベンジル化フェニルフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンスチリル化フェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンスチリル化フェニルフェニルエーテルホスフェート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロッ

クポリマーホスフェート、ホスファチジルコリン、ホスファチジリエタノールイミン、アルキルホスフェートなどのアニオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、メチルポリオキシエチレンアルキルアンモニウムクロライド、アルキルN-メチルピリジニウムブロマイド、モノメチル化アンモニウムクロライド、ジアルキルメチル化アンモニウムクロライド、アルキルペンタメチルプロピレンアミンジクロライド、アルキルジメチルベンザルコニウムクロライド、ベンゼトニウムクロライドなどのカチオン性界面活性剤、ジアルキルジアミノエチルペンタイン、アルキルジメチルベンジルペンタインなどの両性界面活性剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0015】

他の添加物としては1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン等の防腐防黴剤、シリコーン系化合物等の消泡剤、キサントガム等の増粘剤、プロピレングリコール等の凍結防止剤が必要により使用される。

【0016】

実際の製造方法は公知の方法を用いれば良く、ポリオキシアルキレンロジン酸エステルの水性懸濁液への配合方法については以下の2通りの方法が挙げられる。HLBの高いポリオキシアルキレンロジン酸エステルについては水性懸濁液中に溶解もしくは自己分散する為、単に配合するだけで良い。HLBの低いポリオキシアルキレンロジン酸エステルについては予め分散液を調製した後に水性懸濁液に配合する方法が好ましい。例えば、HLBの6~12のポリオキシアルキレンロジン酸エステルを用いる場合は、殺菌活性成分とHLBの6~12のポリオキシアルキレンロジン酸エステル、界面活性剤、消泡剤、凍結防止剤、イオン交換水を混合し、湿式粉碎により希望の粒子径に調製した後、防腐防黴剤を含んだ増粘剤水溶液と混合して得ることができる。また、HLBの6以下のポリオキシアルキレンロジン酸エステルを用いる場合は、殺菌活性成分と界面活性剤、消泡剤、凍結防止剤、イオン交換水を混合し、湿式粉碎により希望の粒子径に調製した後、別途、HLBの6以下のポリオキシアルキレンロジン酸エステルと界面活性剤、イオン交換水で調製した乳化液、防腐防黴剤を含んだ増粘剤水溶液と混合して得ることができる。この際、HLB 6以下のポリオキシアルキレンロジン酸

エステル乳化液は転相乳化法、機械乳化法などのどのような方法を用いて製造しても良い。

【0017】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

比較例 1

(RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミド(以下、殺菌活性成分と称する) 5重量部、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩 5重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル 1重量部、プロピレングリコール 5重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、キサンタンガム 0.2重量部、イオン交換水 83.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL(シンマルエンタープライズ社製)で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。


【0019】

実施例 1

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンロジン酸エステル(エチレンオキサイド付加モル数12、HLB11.9) 40重量部、ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物のナトリウム塩 5重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル 1重量部、プロピレングリコール 5重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、キサンタンガム 0.2重量部、イオン交換水 43.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL(シンマルエンタープライズ社製)で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

【0020】

実施例 2



ポリオキシエチレンロジン酸エステル（エチレンオキサイド付加モル数6、HLB 8.4） 40重量部を用いたほかは実施例1と同様の操作を行い殺菌剤水性懸濁液を得た。

【0021】

実施例3

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル 1重量部、キサンタンガム 0.2重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、イオン交換水 33.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL（シンマルエンタープライズ社製）で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し水性懸濁液を得た。この水性懸濁液にポリオキシエチレンロジン酸エステル（エチレンオキサイド付加モル数3、HLB 5.3） 40重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルサルフェート 2重量部、ポリオキシアリールエーテルポリマー 2重量部、イオン交換水 16重量部で転相乳化した乳化液を混合し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

【0022】

実施例4

殺菌活性成分 5重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテル 1重量部、キサンタンガム 0.2重量部、シリコン系消泡剤 0.1重量部、イオン交換水 33.7重量部を混合してスラリーとなし、さらにダイノミルKDL（シンマルエンタープライズ社製）で直径0.75mmのガラスビーズを用いて湿式粉碎し水性懸濁液を得た。この水性懸濁液にポリオキシエチレンロジン酸エステル（エチレンオキサイド付加モル数3、HLB 5.3） 15重量部、ポリオキシエチレンアリールフェニルエーテルサルフェート 2重量部、ポリオキシアリールエーテルポリマー 2重量部、イオン交換水 41重量部で転相乳化した乳化液を混合し殺菌剤水性懸濁製剤を得た。

【0023】

試験例1 耐雨性評価

比較例および実施例1～4の殺菌剤水性懸濁製剤を原体濃度が100ppmになるように水道水で希釈し、2本植えの子葉展開後のインゲン（子葉）2ポット

に1ポットあたり40mlの割合で茎葉散布処理した。1日後、人工降雨装置で20mlの降雨処理を20分かけて行い、風乾後、子葉6枚を切断し、表面積計 AREA METER mk2 (DELTA-T DEVICES LTD製)にて表面積を測定した。その後、75%メタノールを用いて1分間浸漬し薬剤を抽出後、ガーゼ及び0.45 μ mのシリンジフィルターでろ過したものをサンプルとした。下記条件の高速液体クロマトグラフィーにより分析して葉面上の殺菌活性成分の残存率(降雨後の殺菌活性成分付着量/降雨前の殺菌活性成分付着量 $\times 100$)を調べた。これらの結果を表1に示す。

【0024】

HPLCの条件

移動相 ; メタノール:水=75:25
 波長 ; 250nm
 流速 ; 1.0ml/min
 カラム ; Waters Symmetry shield RP8.

5 μ 直径4.6mm-長さ250mm

ポンプ ; 島津製作所社製LC-6A
 検出器 ; 島津製作所社製SPD-6A

【0025】

【表1】

表1

	HLB	配合量(%)	残存率(%)
比較例1	—	0	25%
実施例1	11.9	40	34%
実施例2	8.4	40	42%
実施例3	5.3	40	46%
実施例3	5.3	10	35%

【0026】

試験例 2 インゲン灰色かび病に対する効果

直径 7.5 cm のプラスチックポットに植えた 2 本立てのインゲン子葉（品種：グリーントップ、子葉展開後）に実施例 3, 4 に準じて製造した水性懸濁製剤を 4 ポット当たり 80 ml 散布した。1 日後、人工降雨装置を用い 1 時間をかけて 20 mm の雨を降らせた。風乾後にインゲン子葉を切断し、水を含ませたろ紙を入れた密閉容器（直径 9 cm のアイスカップ）に移した。灰色かび病菌（*Botrytis cinerea*）の胞子を 1×10^6 個/ml に調製した胞子懸濁液を準備し、これを直径 8 mm のろ紙に染込ませてインゲン葉上に置くことで接種を行なった。20℃の暗黒下に 4 日間置いた後に病斑の直径を測り、次式により防除価を求めた。結果を表 2 に示す。

【0027】

$$\text{防除価} = (\text{無処理の病斑径} - \text{処理区の病斑径}) / \text{無処理の病斑径} \times 100$$

【0028】

【表 2】

表 2

供試薬剤	濃 度 (ppm)	防除価
実施例 3 に記載 の懸濁液	25	94
	50	96
	100	99
実施例 4 に記載 の懸濁液	25	78
	50	88
	100	91
比較例 1 に記載 の懸濁液	25	59
	50	65
	100	72

【0029】

表-1, 2 から HLB 5~12 のポリオキシエチレンロジン酸エステルを含有した本発明の殺菌剤懸濁液を茎葉散布処理した場合、対象の HLB 5~12 のポ



リオキシエチレンロジン酸エステルを含有していない懸濁液を処理した場合に比べて耐雨性が著しく改良されていることは明らかである。

【0030】

【発明の効果】

発明により (RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドの茎葉散布処理において、葉面上での活性成分の耐雨性が向上し、残効性に優れた水性懸濁製剤を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 降雨の影響を受けにくい安定した残効性を有する (RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドの水性懸濁製剤を提供する。

【解決手段】 殺菌活性成分 (RS)-N-[2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン-3-イル]-1-メチル-3-トリフルオロメチル-1H-ピラゾール-4-カルボキサミドとHLBが2~12のポリオキシアルキレンロジン酸エステルを配合してなることを特徴とする、茎葉散布用殺菌剤水性懸濁製剤。

【選択図】 なし



特願 2003-199289

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏 名 三井化学株式会社